

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227298

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/38			C 3 0 B 29/38	Z
C 2 3 C 14/06			C 2 3 C 14/06	P
16/36			16/36	
C 3 0 B 29/10			C 3 0 B 29/10	
H 0 1 L 21/20			H 0 1 L 21/20	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-36075

(22) 出願日 平成8年(1996)2月23日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 内海 慶春

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 今井 貴浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

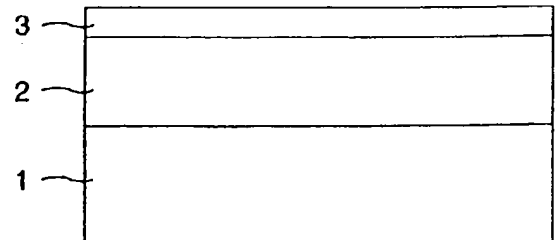
(74) 代理人 弁理士 上代 哲司 (外2名)

(54) 【発明の名称】 窒化炭素単結晶膜

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 基板上に結晶性に優れた窒化炭素単結晶膜を形成し、発光素子、高温動作素子、耐環境素子用の半導体として利用する。

【解決手段】 サファイア単結晶基板を洗浄し、MOCVD法によりh-a N単結晶膜を成長させ、この基板温度を1000℃に上昇し、バッファ層上にh-G a N膜を30分間で0.5μm成長させた。さらにこのh-G a N単結晶膜上にスパッタ法によりターゲットにグラファイトを、成膜ガスにAr+N₂ガスを用い窒化炭素膜を成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶基板（1）上に中間層として六方晶窒化ガリウム（h-GaN）、窒化アルミニウム（AlN）、窒化インジウム（InN）、六方晶炭化硅素（h-SiC）、酸化亜鉛（ZnO）、あるいはこれらのなかの2種類以上の物質からなる固溶体の単結晶膜（2）が形成され、前記単結晶膜上に窒化炭素単結晶膜（3）が形成された構造を持ち、前記窒化炭素単結晶膜が β -Si₃N₄型または α -Si₃N₄型の結晶構造を有し、C₃N₄なる化学式で示されることを特徴とする窒化炭素単結晶膜。

【請求項2】 中間層の単結晶膜が単結晶基板の基板面にたいし（0001）面が平行になるように形成され、前記単結晶膜の（0001）面にたいし窒化炭素単結晶膜の（0001）面が平行になるように形成されていることを特徴とする請求項1に記載の窒化炭素単結晶膜。

【請求項3】 単結晶基板（4）上に中間層として立方晶窒化ガリウム（c-GaN）、立方晶炭化硅素（c-SiC）、窒化チタニウム（TiN）、酸化マグネシウム（MgO）あるいはこれらのなかの2種類以上の物質からなる固溶体の単結晶膜（5）が形成され、前記単結晶膜上に窒化炭素単結晶膜（6）が形成された構造を持ち、前記窒化炭素単結晶膜が β -Si₃N₄型または α -Si₃N₄型の結晶構造を有し、C₃N₄なる化学式で示されることを特徴とする窒化炭素単結晶膜。

【請求項4】 中間層の単結晶膜が単結晶基板の基板面にたいし（111）面が平行になるように形成され、前記単結晶膜の（111）面にたいし窒化炭素単結晶膜の（0001）面が平行になるように形成されていることを特徴とする請求項3に記載の窒化炭素単結晶膜。

【請求項5】 単結晶基板として、サファイア（ α -Al₂O₃）、六方晶炭化硅素（h-SiC）、酸化亜鉛（ZnO）の各単結晶の（0001）面、あるいはシリコン（Si）、ダイヤモンド、酸化マグネシウム（MgO）の各単結晶の（111）面のいずれかを使用することを特徴とする請求項1、請求項3に記載の窒化炭素単結晶膜。

【請求項6】 六方晶炭化硅素（h-SiC）、酸化亜鉛（ZnO）の各単結晶の（0001）面、あるいは酸化マグネシウム（MgO）単結晶の（111）面を単結晶基板（7）として使用し、前記単結晶基板の上に窒化炭素単結晶膜（8）が基板面に対し（0001）面が平行に形成されており、前記窒化炭素単結晶膜が β -Si₃N₄型または α -Si₃N₄型の結晶構造を有し、C₃N₄なる化学式で示されることを特徴とする窒化炭素単結晶膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は工具、耐摩部品、高熱伝導率ヒートシンク、高温動作素子、耐環境素子、発光素子などに利用される窒化炭素膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 これまで物質中最高の硬度を有する物質としてダイヤモンドが知られていたが、1989年Cohenらは窒化炭素 β -C₃N₄がダイヤモンドを超える超硬度物質であることを計算機実験により予測した。 β -C₃N₄はsp³混成軌道によるC-N結合を持ち β -Si₃N₄型の結晶構造を有する新物質である。同様に α -Si₃N₄型の結晶構造を有する α -C₃N₄もダイヤモンドを超える超硬度物質であることが予想される。Cohenらによる計算機予測以来、結晶質の窒化炭素すなわち β -C₃N₄あるいは α -C₃N₄の薄膜を合成する試みが盛んに行われているが、そのほとんどはアモルファス状であり結晶質の薄膜が得られた例はほとんどない。結晶質の窒化炭素薄膜を合成する方法としては、例えばUS005110679Aにおいてスパッタ法を用いる方法が提案されている。これは窒素を含む雰囲気ガス中でグラファイトターゲットをスパッタリングするもので、Si（100）単結晶基板上に β -C₃N₄の薄膜をGe（111）単結晶基板上に α -C₃N₄の薄膜を形成している。

【0003】 また、W095/02709においてはレーザーアブレーションを用いる方法が提案されている。これは基板上にグラファイトターゲットのレーザーアブレーションによりC原子を、RFプラズマにより形成した原子状窒素ビームによりN原子を供給する方法で、Si（100）単結晶基板および多結晶Ni基板上に β -C₃N₄の薄膜を形成している。また、Dong、Liらはスパッタ法を用い、Si基板上およびM₂スチール上に β -C₃N₄とTiNの積層膜を作成している（Appl. Phys. Lett., 67(2), 203(1995)）。これはTiNとC₃N₄の超薄膜を交互に積層したものであり、TiN（111）面の原子配列周期の2倍と β -C₃N₄（0001）面の原子配列周期の格子ミスマッチが約7%と小さいことを利用してC₃N₄層を β 型結晶にすることに成功している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 β -C₃N₄あるいは α -C₃N₄をその超硬度を利用して工具や耐摩部品として使用する場合、あるいは高熱伝導率を利用してヒートシンクとして利用する場合、最高の性能を発揮するには結晶性が良好であること、できれば結晶粒界の存在しない単結晶であることが望ましい。また発光素子や高温動作素子などの半導体材料として使用する場合には、基板上に単結晶膜を合成可能なことが必須となる。しかしながら、前記した従来技術において得られる窒化炭素膜はすべて多結晶膜であり、単結晶膜を得るための方法については述べられていない。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は β -C₃N₄および α -C₃N₄の（0001）面と格子整合性の良好な六方晶炭化硅素（h-SiC）単結晶、酸化亜鉛（ZnO）単結晶の（0001）面、酸化マグネシウム（MgO）単結晶の（111）面を基板として使用し、その上に β -C₃N₄あるいは α -C₃N₄を成長させることにより、窒化炭素の単結晶膜を得ることを実現したものである。また、単結晶基板上に β -C₃N₄および

10

20

30

40

50

α - C_3N_4 と格子整合性の良好な六方晶窒化ガリウム (h-GaN)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化インジウム (InN)、六方晶炭化硅素 (h-SiC)、酸化亜鉛 (ZnO)、あるいはこれらのなかの2種類以上の物質からなる固溶体、立方晶窒化ガリウム (c-GaN)、立方晶炭化硅素 (c-SiC)、窒化チタニウム (TiN)、酸化マグネシウム (MgO) あるいはこれらのなかの2種類以上の物質からなる固溶体の単結晶膜を形成し、その上に β - C_3N_4 あるいは α - C_3N_4 を成長させることにより、窒化炭素の単結晶膜を得ることを実現したものである。

【0006】一般に単結晶膜を成長させる方法として、同じ物質の単結晶を基板として使用しその上に単結晶膜を成長させるホモエピタキシャル成長がよく用いられているが、窒化物のように基板として使用可能な大型の単結晶が合成できない場合には、異種物質を基板として使用しその上に単結晶膜を成長させるヘテロエピタキシャル成長が用いられる。窒化炭素も大型の単結晶が合成できないためヘテロエピタキシャル成長により単結晶膜を合成する方法が考えられる。発明者らは窒化炭素単結晶膜をヘテロエピタキシャル成長により成長させるための下地について検討、実験を重ねた結果、以下に示す材料が窒化炭素単結晶膜を成長させる下地として優れていることを見出した。

【0007】1) h-GaN、AlN、InN、h-SiC、ZnO、およびこれらのなかの2種類以上の物質からなる固溶体。

2) c-GaN、c-SiC、TiN、MgOあるいはこれらのなかの2*

*種類以上の物質からなる固溶体。

一般にヘテロエピ成長により単結晶膜を形成するための基板の条件としては、(a) 基板と膜の界面において基板と膜の原子配列周期の回転対称性が同じであること、および(b) 基板の原子配列周期と膜の原子配列周期の差が非常に小さいことすなわち格子ミスマッチが小さいことが重要となる。1) に示した材料は窒化炭素 (β - C_3N_4 、 α - C_3N_4) と同様に六方晶系の結晶構造を有し、その(0001)面は β - C_3N_4 、 α - C_3N_4 の(0001)面と同じ3回対称の原子配列を有している。2) に示した材料は立方晶系の結晶構造を有し、その(111)面は β - C_3N_4 、 α - C_3N_4 の(0001)面と同じ3回対称の原子配列を有している。つまり、1)、2) の材料はすべて前記したヘテロエピ成長の条件の(a) を満たしている。

【0008】1) の材料の(0001)面の原子配列周期の2倍と β - C_3N_4 、 α - C_3N_4 の(0001)面の原子配列周期との格子ミスマッチを表1に示す。同様に2) の材料の(111)面の原子配列周期の2倍と β - C_3N_4 、 α - C_3N_4 の(0001)面の原子配列周期との格子ミスマッチを表2に示す。表1、2から明らかなように、1)、2) の材料はいずれも原子配列周期の2倍と β - C_3N_4 、 α - C_3N_4 の(0001)面との格子ミスマッチが小さく前記した(b) の条件を満たしている。

【0009】

【表1】

下地	β - C_3N_4 (0001) との格子ミスマッチ	α - C_3N_4 (0001) との格子ミスマッチ
h-GaN(0001)	0.97%	3.8%
AlN(0001)	3.5%	6.4%
InN(0001)	-9.2%	-6.6%
h-SiC(0001)	4.5%	7.4%
ZnO(0001)	-0.92%	1.8%

【0010】

【表2】

下地	β - C_3N_4 (0001) との格子ミスマッチ	α - C_3N_4 (0001) との格子ミスマッチ
c-GaN(111)	0.97%	3.8%
c-SiC(111)	4.5%	7.4%
TiN(111)	7.7%	10.7%
MgO(111)	8.1%	11.1%

【0011】したがって、1) の材料の単結晶の(0001)面上に β - C_3N_4 、 α - C_3N_4 を成長させれば(0001)面どうしが平行になるようにエピタキシャル成長し単結晶膜が得られる。また、2) の材料の単結晶の(111)面上に β - C_3N_4 、 α - C_3N_4 を成長させれば(111)面と(0001)面が平行になるようにエピタキシャル成長し単結晶膜が得られる。

1) に含まれる六方晶炭化硅素 (h-SiC) には、2H-SiC、4H-SiC、6H-SiCのポリタイプが存在するが、(0001)

面の原子配列周期はすべて同じであるため、すべて本発明に使用することができる。

【0012】1) のなかでもInNとh-GaNの固溶体である $In_{1-x}Ga_xN$ およびInNとAlNの固溶体である $In_xAl_{1-x}N$ およびInNとSiCの固溶体である $(InN)_x(SiC)_{1-x}$ は最適な組成を選択することにより窒化炭素との格子ミスマッチを0にすることができ、結晶性の良好な膜が得られるため特に望ましい。理論的に $In_xGa_{1-x}N$ では $x=0.087$ に

て β - C_3N_4 との格子ミスマッチが0になり、 $x=0.340$ にて α - C_3N_4 との格子ミスマッチが0になるため、これらの組成の $In_xGa_{1-x}N$ 上に窒化炭素を成長させるのが最も望ましいが、 β - C_3N_4 を成長させる場合には $x=0.001\sim0.23$ 、 α - C_3N_4 を成長させる場合には $x=0.19\sim0.48$ の範囲のものを使用すれば十分結晶性の良好な窒化炭素単結晶膜が成長可能である。

【0013】同様に、 $In_xAl_{1-x}N$ では $x=0.251$ で β - C_3N_4 との、 $x=0.459$ で α - C_3N_4 との格子ミスマッチが0になるため、これらの組成を使用することが最も望ましいが、 β - C_3N_4 を成長させる場合には $x=0.13\sim0.37$ 、 α - C_3N_4 を成長させる場合には $x=0.34\sim0.57$ の範囲のものを使用すれば十分結晶性の良好な窒化炭素単結晶膜が成長可能である。同様に、 $(InN)_x(SiC)_{1-x}$ では $x=0.300$ で β - C_3N_4 との、 $x=0.494$ で α - C_3N_4 との格子ミスマッチが0になるため、これらの組成を使用することが最も望ましいが、 β - C_3N_4 を成長させる場合には $x=0.19\sim0.41$ 、 α - C_3N_4 を成長させる場合には $x=0.38\sim0.60$ の範囲のものを使用すれば十分結晶性の良好な窒化炭素単結晶膜が成長可能である。

【0014】以上に挙げた組合せに限らず $In-Ga-Al-N$ などの元素系でも組成比を適当に調節する事により、 α 及び β の C_3N_4 を成長させることができる。この組合せは本発明で記載する全ての基材料から選択できる。本発明においては1)、2)に示した物質のバルクの単結晶を基板として用いその上に窒化炭素単結晶膜を成長させることが良好な結晶性の窒化炭素単結晶膜が得られるためもっとも望ましいが、単結晶基板上に1)、2)に示した物質の単結晶膜を中間層として形成し、その上に窒化炭素単結晶膜を成長させても良い。1)、2)の物質のうち h -SiC、ZnO、MgOなどは比較的大型のバルクの単結晶が入手可能であるが、これ以外の物質は大型の単結晶を入手することが困難なため、単結晶基板上に中間層として成長させた形で用いることが望ましい。中間層の厚さは $1nm$ 以上 $1\mu m$ 以下が適当な範囲である。これ以上薄いと中間層が無いのと同様であり、厚いと中間層自体に歪みや欠陥が発生し、その上に形成する C_3N_4 の結晶性を低下させる。

【0015】単結晶基板上に1)、2)の物質の単結晶膜を成長させる場合、単結晶基板としては、例えばサファイア、 h -SiC、ZnOの(0001)面、 c -SiC、ダイヤモンド、Si、BN、MgOの(111)面などを用いることができる。これらの単結晶基板上に1)、2)の物質の単結晶膜を成長させるための合成方法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、スパッタ法、イオンブレーティング法、反応性蒸着法、MBE法、レーザーアブレーション法などの公知の方法を用いることができる。単結晶基板上に GaN 、 AlN 、 InN あるいはこれらの固溶体の単結晶膜を成長させる場合には、結晶性、表面の平滑性に優れた膜を成長させるために、まず単結晶基板上にこれらの物質の低温成

長バッファ層を形成し、その上に基板温度を上げて単結晶膜を成長させる方法を用いることもできる。

【0016】1)、2)の物質の単結晶基板上、あるいは単結晶基板上に中間層として形成した1)、2)の物質の単結晶膜上に窒化炭素単結晶膜を成長させるための合成方法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンブレーティング法、反応性蒸着法、MBE法、レーザーアブレーション法などの公知の方法を用いることが出来る。いずれの合成法においても窒化炭素単結晶膜を成長させるためには基板を高温に加熱する必要があり、その温度は合成手法によって異なるが、 $600^\circ C$ から $2000^\circ C$ である。

【0017】

【発明の実施の形態】図4は熱CVD装置を、図5はプラズマCVD装置を、図6はレーザーCVD装置を示している。熱CVD装置では熱により原料ガスを分解し、基板上に窒化炭素を成長させる。図4では高周波で基板の加熱を行っているが、基板加熱の方法として抵抗加熱、赤外線加熱なども用いることができる。プラズマCVD装置ではプラズマにより原料ガスを分解する。図5は高周波(RF)プラズマCVD装置を示しているが、DCプラズマCVD装置、ECRプラズマCVD装置、 μ 波プラズマCVD装置などのプラズマCVD装置も使用することができる。図6はレーザーCVD装置を示している。レーザーCVD装置ではレーザー光により原料ガスを分解する。

【0018】図7はRFスパッタ装置を示している。スパッタ法としてはDCスパッタも使用することができる。図8はイオンビームスパッタ装置を示している。50のイオン源によりターゲットをスパッタしながら、42のイオン源により基板に窒素元素を含むイオンを照射して基板上に窒化炭素膜を成長させる。イオン源としてはECRイオン源、RFイオン源、カーフマン型イオン源などのイオン源を用いることができる。

【0019】図9はイオンブレーティング装置を示している。図9は高周波型の装置を示しているが、直流型の装置も使用できる。原料を蒸発させる蒸発源としては、図9に示した電子ビームを用いる方法以外にも、抵抗加熱や高周波加熱も用いることができる。

【0020】図10は反応性蒸着法に用いる真空蒸着装置を示している。C原料を電子ビームにより蒸発させ、ガスとして供給したN原料と基板上で反応させて窒化炭素膜を成長させる。

【0021】図11はMBE装置を示している。C蒸発源としては電子ビーム蒸発源、クヌーセンセルなどを用いる、N源としてはECRイオン源、RFイオン源、カーフマン型イオン源などのイオン源を用いるか、N元素を含むガスをイオン源を用いずに直接供給する。

【0022】図12はレーザーアブレーション装置を示している。C源のターゲットをレーザー光でアブレーション

ョンしながら、イオン源を用いて基板上に窒素元素を含むイオンを供給する。イオン源としてはECRイオン源、RFイオン源、カーマン型イオン源などのイオン源を用いることができる。N元素を含むガスをイオン源を用いずに直接供給してもよい。

【0023】熱CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法などのCVD法では、C原料として CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 などの炭化水素を、N原料として N_2 、 NH_3 などを使用することができる。プラズマCVDでは、RFプラズマ、 μ 波プラズマ、ECRプラズマなどのプラズマを使用することができる。スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、反応性蒸着法、MBE法、レーザーアブレーション法ではグラファイトなどの炭素固体をC原料として使用し、 N_2 、 NH_3 などをN原料として使用する。このようにして合成した窒化炭素は単結晶膜であるため、多結晶膜のように極めて多数の粒界や欠陥を含むことなく非常に結晶性に優れるため、超高硬度、高熱伝導率といった C_3N_4 固有の特性を最大限に活かすことができ、工具、耐摩耗部品、高熱伝導率ヒートシンクとして優れた特性を示す。

【0024】また、本発明では基板上に結晶性に優れた窒化炭素単結晶膜を形成できるため、適切な不純物をドーピングすることにより価電子制御が可能であり、発光素子、高温動作素子、耐環境素子用の半導体として利用することができる。このときBe、B、Mg、Al、Ca、Zn、Gaなどをドーピングすることによりp型伝導性を、O、S、Seなどをドーピングすることによりn型伝導性を持たせることができる。不純物ドーピングの方法としては、成膜中に不純物を原料として供給するかあるいは成膜後イオン注入によって行うことができる。

【0025】

【実施例】

(実施例1) 単結晶基板としてサファイア(0001)面を使用し中間層としてh-GaN単結晶膜を成長させ、その上に窒化炭素膜を形成した。サファイア単結晶基板を基板洗浄し、MOCVD法(有機金属を用いたCVD法)によりh-GaN単結晶膜を成長させた。基板洗浄は、1)アセトンによる超音波洗浄、2)純水リンス、3)10%塩化水素水溶液による洗浄、3)純水リンスの手順で行った。キャリアガスとして H_2 を10l/minの流量で、原料として NH_3 、TMG(トリメチルガリウム)をそれぞれ4.0l/min、30 $\mu\text{mol/min}$ の流量で反応室内に導入し、基板温度500℃にてh-GaNの低温バッファ層を25nm成長させた。次に導入ガスはそのまま、基板温度を1000℃に上昇し、バッファ層上にh-GaN膜を30分間で0.5 μm 成長させた。成長させた薄膜はX線回折により評価したところh-GaNであること、RHEEDにより基板面に対し(0001)面が平行にエピタキシャル成長した単結晶膜であることが確認された。

【0026】さらにこのh-GaN単結晶膜上にスパッタ法により窒化炭素膜を成長させた。図7に示したRFマグネ

トロンスパッタ装置を使用し、ターゲットにグラファイトを、成膜ガスにAr+N₂ガスを用い、成膜圧力5mTorr、N₂分圧2.5mTorr、RFパワー500W、基板温度1500℃、基板バイアス300Vとし、1時間成長させ0.2 μm の膜厚を得た。図中、カソード39の中の磁石を省略した。成膜後のサンプルをX線回折により評価したところ β - C_3N_4 であることが、RHEEDによりh-GaN(0001)面に対し β - C_3N_4 (0001)面が平行に成長した単結晶膜であることが確認された。作成した β - C_3N_4 膜の硬度を微小硬度計を用いて測定した結果、ヌーブ硬度は6800kg/mm²であり気相合成ダイヤモンドの5000~7000kg/mm²にほぼ匹敵する硬度を有することが判明した。

【0027】(実施例2) 単結晶基板としてサファイア(0001)面を使用し中間層として $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ($x=0.1$)単結晶膜を成長させ、その上に窒化炭素膜を形成した。サファイア単結晶基板を実施例1と同様に基板洗浄し、MOCVD法により $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 単結晶膜を成長させた。まず実施例1と同様にしてh-GaNの低温バッファ層を25nm成長させた。次にキャリアガスとして N_2 ガスを10l/minの流量で、原料として NH_3 、TMI(トリメチルインジウム)、TMGをそれぞれ4.0l/min、35 $\mu\text{mol/min}$ 、1.0 $\mu\text{mol/min}$ の流量で反応室内に導入し、基板温度800℃にて60分間で0.25 μm 成長させた。成長させた薄膜はX線回折により評価したところ $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ であること、RHEEDにより基板面に対し(0001)面が平行にエピタキシャル成長した単結晶膜であることが確認され、SIMSによる組成分析結果から、 $x=0.10$ なる組成を有することが確認された。さらにこの $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 単結晶膜上に実施例1と同様にしてスパッタ法により窒化炭素膜を成長させた。成膜後のサンプルをX線回折により評価したところ β - C_3N_4 であることが、RHEEDにより $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (0001)面に対し β - C_3N_4 (0001)面が平行に成長した単結晶膜であることが確認された。

【0028】(実施例3) 単結晶基板としてダイヤモンド(111)面を使用し中間層として $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ ($x=0.3$)単結晶膜を成長させ、その上に窒化炭素膜を形成した。ダイヤモンド単結晶基板を実施例1と同様に基板洗浄し、MOCVD法により $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 単結晶膜を成長させた。まず実施例1と同様にしてh-GaNの低温バッファ層を25nm成長させた。次にキャリアガスとして N_2 ガスを10l/minの流量で、原料として NH_3 、TMI(トリメチルインジウム)、TMGをそれぞれ4.0l/min、130 $\mu\text{mol/min}$ 、1.0 $\mu\text{mol/min}$ の流量で反応室内に導入し、基板温度800℃にて120分間で0.5 μm 成長させた。成長させた薄膜はX線回折により評価したところ $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ であること、RHEEDにより基板面に対し(0001)面が平行にエピタキシャル成長した単結晶膜であることが確認され、SIMSによる組成分析結果から、 $x=0.36$ なる組成を有することが確認された。さらにこの $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 単結晶膜上にスパッタ法により窒化炭素膜を成長させた。成膜条件は基板温度

を1200℃とした以外は実施例1と同じである。1時間成長させ0.2μmの膜厚を得た。成膜後のサンプルをX線回折により評価したところα-C₃N₄であることが、RHEEDによりIn_{0.24}Ga_{0.76}N (0001)面に対しα-C₃N₄(0001)面が平行に成長した単結晶膜であることが確認された。作成したα-C₃N₄膜の硬度を微小硬度計を用いて測定した結果、ヌーブ硬度は6400kg/mm²であり気相合成ダイヤモンドの5000~7000kg/mm²にほぼ匹敵する硬度を有することが判明した。

【0029】(実施例4) 単結晶基板としてSi(111)面を使用し中間層としてIn_{0.24}Al_{0.76}N (x=0.24) 単結晶膜を成長させ、その上に窒化炭素膜を形成した。Si単結晶基板を基板洗浄し、MOCVD法によりIn_{0.24}Al_{0.76}N単結晶膜を成長させた。基板洗浄は1) アセトンによる超音波洗浄、2) 純水リンス、3) 1.5%フッ化水素水溶液による酸化膜除去1分、3) 純水リンスの手順で行った。まず実施例1と同様にしてh-GaNの低温バッファ層を25nm成長させた。次にキャリアガスとしてN₂ガスを10l/minの流量で、原料としてNH₃、TMI (トリメチルインジウム)、TMA (トリメチルアルミニウム) をそれぞれ4.0l/min、80μmol/min、2.0μmol/minの流量で反応室内に導入し、基板温度800℃にて120分間で0.5μm成長させた。成長させた薄膜はX線回折により評価したところIn_{0.24}Al_{0.76}Nであること、RHEEDにより基板面に対し(0001)面が平行にエピタキシャル成長した単結晶膜であることが確認され、SIMSによる組成分析結果から、x=0.24なる組成を有することが確認された。さらにこのIn_{0.24}Al_{0.76}N単結晶膜上に実施例1と同様にしてスパッタ法により窒化炭素膜を成長させた。成膜後のサンプルをX線回折により評価したところβ-C₃N₄であることが、RHEEDによりIn_{0.24}Al_{0.76}N (0001)面に対しβ-C₃N₄(0001)面が平行に成長した単結晶膜であることが確認された。

【0030】(実施例5) 単結晶基板として6H-SiC(0001)面を使用し中間層としてIn_{0.48}Al_{0.52}N (x=0.48) 単結晶膜を成長させ、その上に窒化炭素膜を形成した。6H-SiC単結晶基板を実施例4と同様にして基板洗浄し、MOCVD法によりIn_{0.48}Al_{0.52}N単結晶膜を成長させた。まず実施例1と同様にしてh-GaNの低温バッファ層を25nm成長させた。次にキャリアガスとしてN₂ガスを10l/minの流量で、原料としてNH₃、TMI (トリメチルインジウム)、TMA (トリメチルアルミニウム) をそれぞれ4.0l/min、160μmol/min、2.0μmol/minの流量で反応室内に導入し、基板温度800℃にて240分間で1.0μm成長させた。成長させた薄膜はX線回折により評価したところIn_{0.48}Al_{0.52}Nであること、RHEEDにより基板面に対し(0001)面が平行にエピタキシャル成長した単結晶膜であることが確認され、SIMSによる組成分析結果から、x=0.48なる組成を有することが確認された。さらにこのIn_{0.48}Al_{0.52}N単結晶膜上に実施例3と同様にしてスパッタ法により窒化炭素膜を成長させた。成膜後のサンプルをX線回折

により評価したところα-C₃N₄であることが、RHEEDによりIn_{0.48}Al_{0.52}N (0001)面に対しα-C₃N₄(0001)面が平行に成長した単結晶膜であることが確認された。

【0031】(実施例6) 単結晶基板として6H-SiC(0001)面を使用し中間層として(InN)_{0.3}(SiC)_{0.7} (x=0.30) 単結晶膜を成長させ、その上に窒化炭素膜を形成した。6H-SiC単結晶基板を実施例4と同様にして基板洗浄し、MOCVD法により(InN)_{0.3}(SiC)_{0.7}単結晶膜を成長させた。キャリアガスとしてN₂ガスを10l/minの流量で、原料としてNH₃、TMI (トリメチルインジウム)、SiH₄ (シラン)、C₃H₈ (プロパン) をそれぞれ4.0l/min、200μmol/min、10μmol/min、50μmol/minの流量で反応室内に導入し、基板温度900℃にて90分間で0.5μm成長させた。成長させた薄膜はX線回折により評価したところ(InN)_{0.3}(SiC)_{0.7}であること、RHEEDにより基板面に対し(0001)面が平行にエピタキシャル成長した単結晶膜であることが確認され、SIMSによる組成分析結果から、x=0.30なる組成を有することが確認された。さらにこの(InN)_{0.3}(SiC)_{0.7}単結晶膜上に図12に示すレーザーアブレーション法によりC₃N₄膜を成長させた。パルスYAGレーザーを使用し100mJでグラファイトターゲットをアブレーションしながら、100eVのN₂イオンビームを基板に照射し、基板温度1500℃にて1時間成長させ400nmの膜厚を得た。成膜後のサンプルをX線回折により評価したところβ-C₃N₄であることが、RHEEDにより(InN)_{0.3}(SiC)_{0.7} (0001)面に対しβ-C₃N₄(0001)面が平行に成長した単結晶膜であることが確認された。

【0032】(実施例7) 単結晶基板として6H-SiC(0001)面を使用し中間層として(InN)_{0.52}(SiC)_{0.48} (x=0.52) 単結晶膜を成長させ、その上に窒化炭素膜を形成した。6H-SiC単結晶基板を実施例4と同様にして基板洗浄し、MOCVD法により(InN)_{0.52}(SiC)_{0.48}単結晶膜を成長させた。キャリアガスとしてN₂ガスを10l/minの流量で、原料としてNH₃、TMI (トリメチルインジウム)、SiH₄ (シラン)、C₃H₈ (プロパン) をそれぞれ5.0l/min、300μmol/min、8μmol/min、40μmol/minの流量で反応室内に導入し、基板温度900℃にて90分間で0.5μm成長させた。成長させた薄膜はX線回折により評価したところ(InN)_{0.52}(SiC)_{0.48}であること、RHEEDにより基板面に対し(0001)面が平行にエピタキシャル成長した単結晶膜であることが確認され、SIMSによる組成分析結果から、x=0.52なる組成を有することが確認された。さらにこの(InN)_{0.52}(SiC)_{0.48}単結晶膜上にレーザーアブレーション法によりC₃N₄膜を成長させた。成膜条件は基板温度を1200℃とした以外は実施例6と同様である。1時間成長させ400nmの膜厚を得た。成膜後のサンプルをX線回折により評価したところα-C₃N₄であることが、RHEEDにより(InN)_{0.52}(SiC)_{0.48} (0001)面に対しα-C₃N₄(0001)面が平行に成長した単結晶膜であることが確認された。

【0033】(実施例8) 単結晶基板としてSi(111)

面を使用し中間層としてTiN単結晶膜を成長させ、その上に窒化炭素膜を形成した。Si単結晶基板を実施例4と同様にして基板洗浄し、スパッタ法によりTiN単結晶膜を成長させた。RFマグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットにTiを、成膜ガスにAr+N₂ガスを使用し、成膜圧力5mTorr、N₂ガス分圧2.5mTorr、RFパワー500W、基板温度800℃にて60分間で0.5μm成長させた。成長させた薄膜はX線回折により評価したところTiNであること、RHEEDにより基板面に対し(111)面が平行にエピタキシャル成長した単結晶膜であることが確認された。さらにこの

【0034】(実施例9) 単結晶基板として6H-SiC(0001)面を使用し、その上に窒化炭素膜を形成した。6H-SiC単結晶基板を実施例4と同様にして基板洗浄し、実施例6と同様にしてレーザーアブレーション法により窒化炭素膜を成長させた。成膜後のサンプルをX線回折により評価したところβ-C₃N₄であることが、RHEEDにより6H-SiC(0001)面に対しβ-C₃N₄(0001)面が平行に成長した単結晶膜であることが確認された。

【0035】(実施例10) 単結晶基板としてZnO(0001)面を使用し、その上に窒化炭素膜を形成した。ZnO単結晶基板を実施例1と同様にして基板洗浄し、実施例6と同様にしてレーザーアブレーション法により窒化炭素膜を成長させた。成膜後のサンプルをX線回折により評価したところβ-C₃N₄であることが、RHEEDによりZnO(0001)面に対しβ-C₃N₄(0001)面が平行に成長した単結晶膜であることが確認された。

【0036】(実施例11) 単結晶基板としてMgO(111)面を使用し、その上に窒化炭素膜を形成した。MgO単結晶基板を実施例1と同様にして基板洗浄し、実施例1と同様にしてスパッタ法により窒化炭素膜を成長させた。成膜後のサンプルをX線回折により評価したところβ-C₃N₄であることが、RHEEDによりMgO(111)面に対しβ-C₃N₄(0001)面が平行に成長した単結晶膜であることが確認された。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によると基板上に窒化炭素単結晶膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の請求項1に記載の構造を示す図。

【図2】本発明の請求項3に記載の構造を示す図。

【図3】本発明の請求項6に記載の構造を示す図。

【図4】熱CVD装置の概略断面図。

【図5】プラズマCVD装置の概略断面図。

【図6】レーザーCVD装置の概略断面図。

【図7】スパッタ装置の概略断面図。

【図8】イオンビームスパッタ装置の概略断面図。

【図9】イオンプレーティング装置の概略断面図。

【図10】真空蒸着装置の概略断面図。

【図11】MBE装置の概略断面図。

【図12】レーザーアブレーション装置の概略断面図。

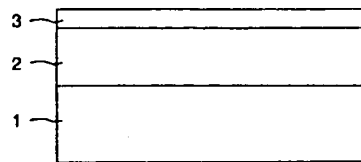
【符号の説明】

- 1・・・単結晶基板
- 2・・・単結晶膜
- 3・・・窒化炭素単結晶膜
- 4・・・単結晶基板
- 5・・・単結晶膜
- 6・・・窒化炭素単結晶膜
- 7・・・単結晶基板
- 8・・・窒化炭素単結晶膜
- 9・・・石英管
- 10・・・排気口
- 11・・・高周波コイル
- 12・・・基板
- 13・・・サセプタ
- 14・・・原料ガス供給口
- 15・・・高周波電源
- 16・・・排気口
- 17・・・高周波電源
- 18・・・原料ガス供給口
- 19・・・石英管
- 20・・・高周波コイル
- 21・・・基板
- 22・・・基板ヒーター
- 23・・・基板ホルダー
- 24・・・レーザー
- 25・・・レンズ
- 26・・・真空槽
- 27・・・原料ガス供給口
- 28・・・排気口
- 29・・・基板
- 30・・・基板ヒーター
- 31・・・基板ホルダー
- 32・・・成膜ガス供給口
- 33・・・真空槽
- 34・・・排気口
- 35・・・基板ヒーター
- 36・・・基板
- 37・・・基板ホルダー
- 38・・・ターゲット
- 39・・・カソード
- 40・・・高周波電源
- 41・・・原料ガス供給口
- 42・・・イオン源
- 43・・・排気口
- 44・・・基板

13

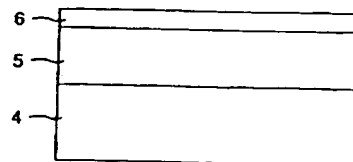
- 45・・・ターゲット
- 46・・・ターゲットホルダー
- 47・・・基板ヒーター
- 48・・・基板ホルダー
- 49・・・真空槽
- 50・・・スパッタ用イオン源
- 51・・・スパッタガス供給口
- 52・・・真空槽
- 53・・・排気口
- 54・・・基板ヒーター
- 55・・・高周波コイル
- 56・・・シャッター
- 57・・・原料
- 58・・・ルツボ
- 59・・・基板バイアス用直流電源
- 60・・・基板ホルダー
- 61・・・基板
- 62・・・電子銃
- 63・・・原料ガス供給口
- 64・・・原料ガス供給口
- 65・・・真空槽
- 66・・・排気口
- 67・・・基板ヒーター
- 68・・・基板
- 69・・・原料

【図1】



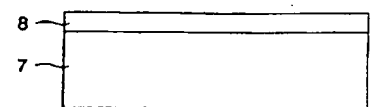
- * 70・・・基板ホルダー
- 71・・・シャッター
- 72・・・ルツボ
- 73・・・電子銃
- 74・・・真空槽
- 75・・・基板ホルダー
- 76・・・ECRイオン源
- 77・・・原料ガス供給口
- 78・・・基板ヒーター
- 10 79・・・基板
- 80・・・シャッター
- 81・・・クヌーセンセル
- 82・・・原料
- 83・・・排気口
- 84・・・レーザー
- 85・・・レンズ
- 86・・・真空槽
- 87・・・ターゲット
- 88・・・ターゲットホルダー
- 20 89・・・排気口
- 90・・・基板ヒーター
- 91・・・基板ホルダー
- 92・・・基板
- 93・・・原料ガス供給口
- * 94・・・イオン源

【図2】

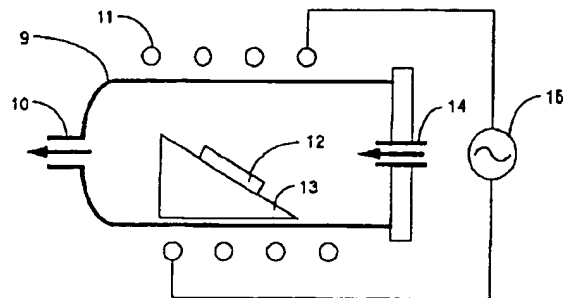


14

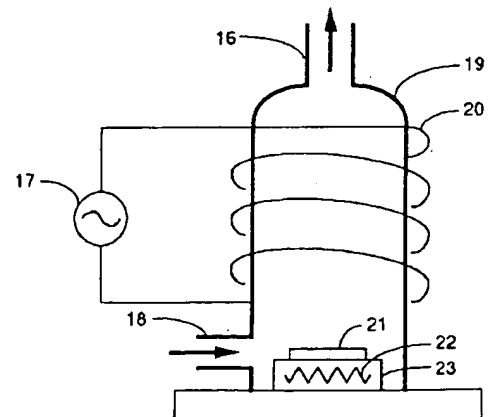
【図3】



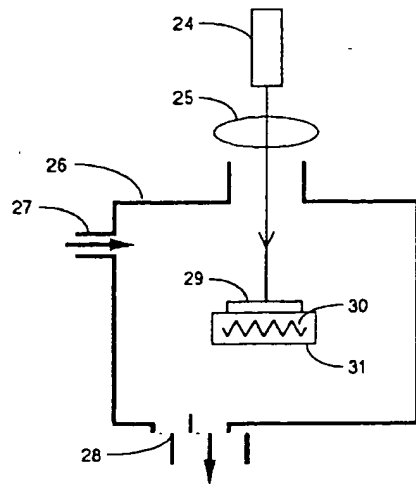
【図4】



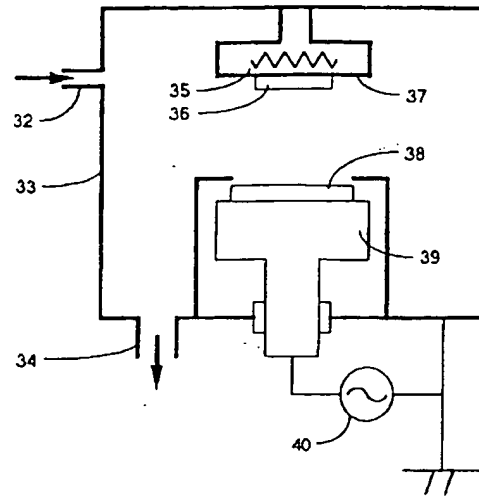
【図5】



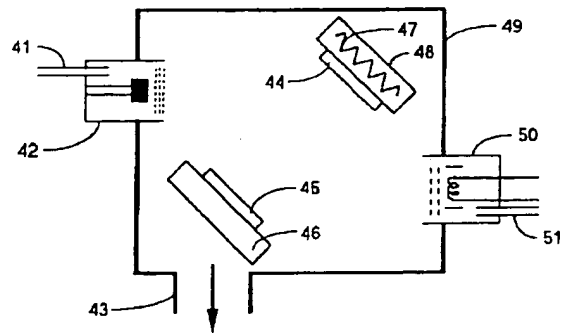
【図 6】



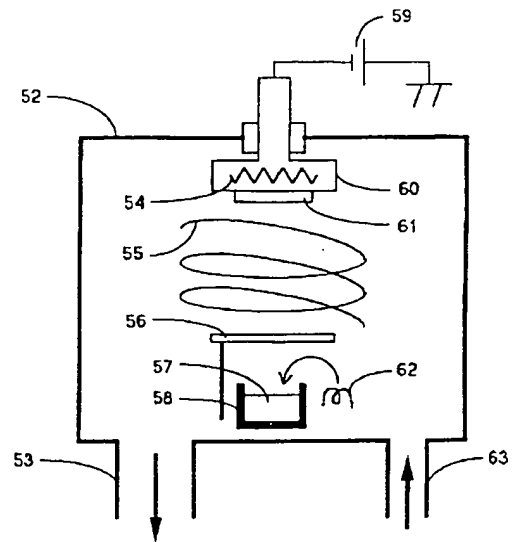
【図 7】



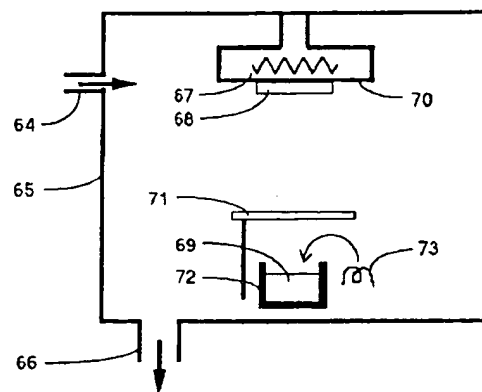
【図 8】



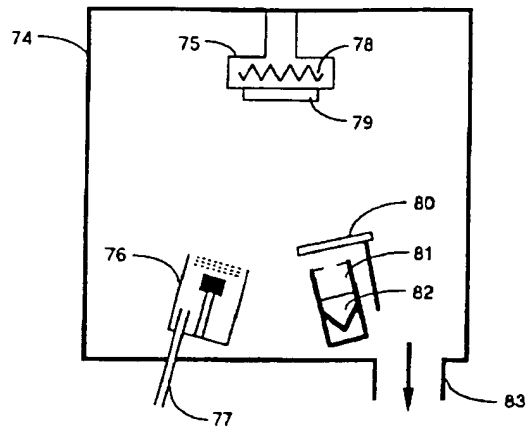
【図 9】



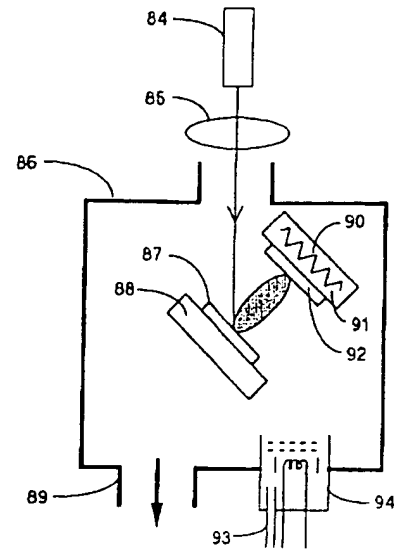
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴
H01L 21/205

識別記号 庁内整理番号

F I
H01L 21/205

技術表示箇所